

Verfahren zur Herstellung von 1-Ascorbinsaeure aus 2-Ketogulonsaeureestern

Patent number: DE861841
Publication date: 1953-01-05
Inventor: BOEDECKER FRIEDRICH DR; VOLK HANS DR
Applicant: RIEDEL DE HAEEN AG
Classification:
- **International:**
- **European:** C07D307/62
Application number: DE1942R003375D 19420726
Priority number(s): DE1942R003375D 19420726

Report a data error here

Abstract not available for DE861841

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
5. JANUAR 1953

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 861 841

KLASSE 120 GRUPPE 21

R 3375 IV c/120

Dr. Friedrich Boedecker, Berlin-Dahlem und
Dr. Hans Volk, Berlin-Tempelhof
sind als Erfinder genannt worden

Riedel-de Haën Aktiengesellschaft, Seelze bei Hannover

Verfahren
zur Herstellung von l-Ascorbinsäure aus 2-Ketogulonsäureestern

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 26. Juli 1942 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 15. Mai 1952
Patenterteilung bekanntgemacht am 13. November 1952

Es ist bekannt, daß sich 2-Ketogulonsäure, deren Ester und Methylenäther in l-Ascorbinsäure umlagern lassen. Nach bisher vorliegenden Erfahrungen kann ein befriedigender Verlauf der Umlagerung nur dann erreicht werden, wenn die Umsetzung in Gegenwart von die Umlagerung begünstigenden Zusatzmitteln durchgeführt wird. Solche Zusatzmittel bedingen aber eine Erschwerung entweder rein apparativer Art bei der Durchführung der Umsetzung oder bei der Aufarbeitung der Ascorbinsäure selbst. So ist beispielsweise die Verwendung von Salzsäure, die nach bekannten Verfahren in relativ großer Menge und in hoher Konzentration zugesetzt werden muß, wegen der Empfindlichkeit der Ascorbinsäure an

ganz besondere Vorsichtsmaßregeln und apparative Voraussetzungen gebunden. Zudem lassen sich hierbei selbst bei genauem Einhalten der vorgeschriebenen Bedingungen Zersetzungen nicht vermeiden. Auch die Durchführung der Umlagerung in alkalischen Medien bzw. in Gegenwart von Zusatzmitteln, die mit der Ascorbinsäure unter Salzbildung reagieren, ist mit Nachteilen verbunden, da die hierbei erforderliche, durch die Löslichkeitseigenschaften der Ascorbinsäure erschwerte Abtrennung der Neutralsalze eine umständliche Aufarbeitung bedingt. Versuche, die Säure mit Wasser allein ohne weitere Zusätze in Ascorbinsäure überzuführen, ergaben nur unbefriedigende Ergebnisse. Man erhält hierbei

BEST AVAILABLE COPY

- (vgl. Reichstein, Helv. Chim. Acta, Bd. 17 [1934], S. 315) schlechte Ausbeuten, und man ist, da sich die bereits gebildete Ascorbinsäure bei längerem Erhitzen wieder zersetzt, gezwungen, nach einer angemessenen Zeit die Umsetzung zu unterbrechen und die Ascorbinsäure nach einer nicht gerade einfachen Methode von der noch nicht umgelagerten Ketosäure zu trennen. Nach den Angaben dieser Literaturstelle kann man zwar schließlich Ausbeuten von 50 bis 60 % erreichen, doch nur dann, wenn man in mehreren Arbeitsgängen nach jedesmaliger Abtrennung der gebildeten Ascorbinsäure immer wieder die noch nicht umgesetzte Ketogulonsäure aufs neue wieder ansetzt.
- Es wurde nun gefunden, daß sich die 2-Ketogulonsäureester sehr vorteilhaft durch Erhitzen unter Druck in Gegenwart von wasserhaltigen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln in Ascorbinsäure umlagern lassen.
- Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß man durch Aufarbeitung der Mutterlauge Ketogulonsäureester wiedergewinnen kann, so daß die Ausbeute an Ascorbinsäure, bezogen auf die Differenz von eingesetztem und wiedergewonnenem Ester, erheblich günstiger liegt. Die Aufarbeitung der Mutterlauge, in der neben unverändertem Ester auch freie Ketogulonsäure enthalten ist, erfolgt zweckmäßig durch Wiederveresterung des gesamten Inhaltes der Mutterlauge.
- Alle bisher zu technisch brauchbaren Ergebnissen führenden bekannten Verfahren sind in Gegenwart besonderer Zusatzmittel, vorzugsweise saurer oder alkalischer Natur, durchgeführt worden. Welches indifferente Lösungsmittel hierzu benutzt wird, spielt in diesem Zusammenhang nur eine untergeordnete Rolle. In der Verwendung mit Wasser mischbarer organischer Lösungs- oder Verdünnungsmittel wurde ein besonderer Vorteil bisher nicht gesehen.

Beispiel 1

14,0 g 2-Ketogulonsäuremethylester wurden in 300 ccm 50%igem Methylalkohol gelöst und in einem geschlossenen Gefäß in Stickstoffatmosphäre 2 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Die Titration ergab dann einen Gehalt von 63 % Ascorbinsäure. Die schwach gelblich gefärbte Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit etwa 15 ccm Aceton angerührt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt, mit etwas Aceton gewaschen und getrocknet. Es wurden 7,1 g farblose Ascorbinsäure vom F. = 178 bis 180° und einem Reinheitsgrad von 96 % erhalten.

Die Mutter- und Waschlauge wurden vereinigt im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 15 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1,0 ccm methylalkoholischer Salzsäure (c = 5,5) und 2,0 g Dimethylsulfid $\frac{3}{4}$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde wieder im Vakuum eingedampft und der nun bleibende Rückstand mit etwas Aceton angerührt, nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt, mit etwas Aceton gewaschen und getrocknet. Es wurden so 2,8 g Ketogulonsäuremethylester vom F. = 148 bis 150° wiedergewonnen.

Beispiel 2

0,4 Teile Ketogulonsäuremethylester werden mit 7,5 Teilen Wasser und 2,5 Teilen Dioxan 2 Stunden im Rohr auf 145° erhitzt. Die Lösung enthält dann 60 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Ascorbinsäure.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von l-Ascorbinsäure aus 2-Ketogulonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ester unter Druck in Gegenwart von wasserhaltigen, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln erhitzt.